

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 44 18 180 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 18 180.9  
22 Anmeldetag: 27. 6. 94  
43 Offenlegungstag: 25. 1. 96

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
G 01 N 21/25  
G 01 N 21/59  
G 01 J 3/42  
G 01 N 21/55

DE 44 18 180 A 1

71 Anmelder:  
Emmrich, Roland, 07743 Jena, DE

74 Vertreter:  
Meissner, Bolte & Partner, 80538 München

72 Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 42 28 070 A1  
DE 42 27 813 A1  
DE 42 14 572 A1  
DE 42 00 869 A1  
DE 34 09 003 A1  
DE 33 37 453 A1  
DE-OS 19 59 612  
DE-OS 14 97 525  
DD 2 76 341 A  
US 52 10 418  
US 51 70 056  
US 50 51 551  
US 50 35 504  
US 48 35 389  
US 48 29 186  
US 48 26 313  
US 31 64 663  
EP 04 89 588 A2  
EP 04 48 089 A2  
EP 02 06 433 A2  
WO 92 19 956

CHANG, Keh-su;  
et.al.: Focused-beam attenuated total-reflection  
technique on absorptive film in Kretschmann's  
configuration. In: Applied Optics, 1 June 1993,  
Vol.32, No.16, S.2957-2962;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Anordnung zur Messung der spektralen Absorption in Flüssigkeiten, Gasen und Feststoffen

DE 44 18 180 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 95 508 064/12

1/32

## 1. Beschreibung

Kompakte Anordnung zur Messung der spektralen Absorption, die mit minimaler Justage eines optischen Meßsystems mit Hilfe eines räumlich mehrfach reflektierenden optischen Bauelementes die Wiedereinkopplung von Licht in ein optisches Empfängersystem mit kleiner Eintrittsöffnung ermöglicht. Das räumlich mehrfach reflektierende Bauelement wird während einer gas- und flüssigkeitsdichten stoffschlüssigen Fügeprozedur in geringer Entfernung starr fixiert, so daß eine Justage und Dejustage desselben nicht nachträglich möglich ist. Die Erfindung ermöglicht den Aufbau sehr kompakter und kleiner optischer Meßanordnung zum Beispiel zur Messung der Absorption in Flüssigkeiten, Gasen oder Festkörpern.

## 2. Kurzfassung

## 2.1. Aufgabe

Zum Aufbau von optischen Anordnungen zur Messung der wellenlängenabhängigen Absorption muß das Licht (elektromagnetische Strahlung) von einem Lichtsender zu einem Lichtempfänger nach Durchdringen des absorbierenden Mediums gelangen. Meistens werden dazu zusätzliche reflektierende optische Bauelemente benötigt. Auf seinem Weg passiert das Licht oft noch eines oder mehrere optisch durchlässige Fenster, um die optische Anordnung von dem zu untersuchenden Material zu trennen bzw. dieselbe zu schützen. Je nach Größe der gesamten Anordnung können die Fenster auch mit dem Lichtsender bzw. Lichtempfänger starr verbunden sein. Diese Anordnung entspricht der klassischen Küvetten-Anordnung, wobei der Behälter ein kleiner Glasbehälter (Küvette) oder auch ein großer Kessel mit zwei Fenstern darstellen kann.

Lichtsender können sowohl die Strahlungsquellen selbst sein, wie z. B. Laser, Entladungslampen, als auch lichtleitende, projizierende oder abbildende optische Anordnungen, wie z. B. Glasfasern, Objektive, Linsen, Spiegel oder integriert optische Wellenleiter. Lichtempfänger können ebenfalls lichtleitende, projizierende oder abbildende optische Anordnungen, wie z. B. Glasfasern, Objektive, Linsen, Spiegel, integriert optische Wellenleiter sein als auch direkt Licht in elektrische Signale umwandelnde Bauelemente (Fotowiderstände, Fototransistoren, Fotodioden, Fotomultiplier, Dioden-Arrays, CCDs) sein.

Insbesondere bei Platzmangel und sehr kleinen Meßanordnungen sind keine zwei oder mehrere Fenster möglich, so daß Sender und Empfänger in räumlicher Nähe so angeordnet werden müssen. Durch Faltung des Lichtweges, z. B. zweimal 90 Grad, kann das Licht das absorbierende Medium durch das gleiche Fenster wieder verlassen. In diesem Fall muß das Licht durch ein reflektierendes Bauelement in die selbe Raumrichtung zurückreflektiert werden. Eine Reflexion genau in die gleiche Richtung mit einem Reflektor, z. B. Planspiegel, ist nicht möglich, weil Lichtsender und Lichtempfänger sich nicht genau an dem gleichen Ort befinden können. Eine Trennung der ausgesendeten und der reflektierten Lichtwelle mittels teildurchlässiger Spiegel ist nur für kleine Wellenlängenbereiche möglich, so daß sich bei breitbandigen Absorptions-Meßanordnungen der Emp-

fänger dicht bei dem Sender befindet. Das reflektierte Licht muß dazu in eine andere Raumrichtung in geeigneter Weise reflektiert werden. Nachteilig ist auf jeden Fall, daß der reflektierte Lichtstrahl durch einen Planspiegel schräg durch das optische Fenster gehen muß und somit infolge Reflexion und Brechung Verluste die Folge sind. Außerdem befindet sich das oder die reflektierende Bauelemente, z. B. Spiegel in dem zu untersuchenden Stoff, der aufgrund seiner chemischen Aggressivität oder Inhaltsstoffe die Reflexion beeinträchtigen kann. Änderungen der Zusammensetzung in Folge chemischer Reaktionen, Dissoziation etc. können in dem absorbierenden Medium an dem Fenster und den Reflektoren andere Brechungs- und Reflexionsbedingungen bewirken.

Deshalb ist es vorteilhaft, das Reflexions-Element zu kapseln.

Anordnungen, die ohne Reflexions-Element in dem zu messenden Medium auskommen (Küvetten und Spektrofotometer) sind hinreichend bekannt. Bekannt sind auch Anordnungen mit lichtwellenleitenden Bauelementen (Glasfasern) zur Spektralanalyse. US 891273 entspricht dabei Anordnungen, bei denen sich Lichtsender und Lichtempfänger in räumlicher Nähe befinden, sind sehr einfach aufgebaut. US 3164663 beschreibt eine kompakte Anordnung zur Messung der spektralen Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich zur Bestimmung von farbigen Flüssigkeiten. Lichtsender und Lichtempfänger sind in räumlicher Nähe, so daß ein kompakter Aufbau entsteht. In Fig. 2 und 3 von US 3164663 durchläuft das Licht die zu untersuchende Flüssigkeit, die sich zwischen dem Reflektor 28 und der Stirnfläche eines lichtdurchlässigen (lichtleitenden) Stabes 15 aus Glas oder Kunststoff befindet, schräg. Durch Reflexion und Brechung, die vom Brechzahl-Unterschied Flüssigkeit-Reflektor bzw. Flüssigkeit-Fenster/Stabstirnfläche abhängen, geht aber Licht verloren.

Da alle spektralen Absorptions-Messungen auf dem Lambert-Beerschen-Gesetz beruhen, d. h. auf der Quotientenbildung  $I_0$  zu  $I$ , erfolgt ein Verfälschung des Meßwertes durch Verringerung von  $I$ , aber nicht durch Absorption, sondern weil das Licht schräg eine optische Grenzfläche passiert. Aus diesem Grund sind Küvetten aus möglichst parallelen Fenstern aufgebaut. Da Absorptions-Messungen charakteristischerweise wellenlängenabhängig durchgeführt werden, sind diese Verluste und Verfälschungen bei schräger Lichtführung unvermeidlich. Gemäß Fig. 6 und 7 in US 3164663 wäre es bei parallelisierten Licht möglich, diese Verluste zu minimieren. Da Lichtwellenleiter wie der Stab 15 in US 3164663 oder OS 3409003 niemals aufgrund der Brechzahlunterschiede zwischen dem Inneren und dem Mantel (ansonsten erfolgt keine Lichtleitung) paralleles Licht aussenden, ist ausschließlich mit ihnen keine verlustarme Anordnung zur Messung der spektralen Absorption möglich. Mit den Spiegeln 59 und 60 in Fig. 6 und 7 des US 3164663 würde bei einfallendem parallelem Lichtbündel ein Richtungs-Umkehr und ein Versatz in einer Ebene des zweimal reflektierten Lichtes erfolgen.

EP 0448089 beschreibt eine optische Anordnung zur Trübungs-Messung. Trübungs-Messungen erfolgen definitionsgemäß nur bei einer einzigen Wellenlänge und erfassen die Absorptionsverluste infolge der Streuung von Licht. Die Gesamtabsorption in einer Flüssigkeit ist die Summe aus der Absorption infolge Streuung an Partikeln und spektraler Absorption (BEER'sches Gesetz). Wenn nicht durch Filterung eines zu untersuchenden

Stoffes, so kann durch geeignete Kalibration und spezielle mathematische Auswertungen der Spektren (Ableitung oder Spektrenflächen-Integration) eine Trennung von Trübung infolge Streuung (DIN 38 404) und spektraler Absorption auch noch nachträglich erfolgen.

In EP 0448089 ist beschrieben, daß u. a. mittels eines nicht näher spezifizierten faseroptischen Systems das Licht zunächst durch eine wasserdicht angebrachte Linse in den Spalt gelangt, in dem sich das Medium mit der Trübung befindet. Nach Passieren der zweiten Linse erfolgt eine Richtungsumkehr sowie eine zweite Passage des getrübbten Mediums und der Linsen.

Unklar ist, wie Linsen mit einer konstanten Dicke aussehen und funktionieren. Ein Platte mit konstanter Dicke, Planplatte, hat bekanntermaßen keine Linsenwirkung! Eine Linse mit wenigstens einer gekrümmten Fläche hat aber wiederum keine konstante Dicke.

Das aus dem faseroptischen System austretende Licht ist prinzipiell eine konisches Lichtbündel, sofern es nicht durch Spiegel oder Linsen parallelisiert wird. Es würde in EP 0448089 somit stets schräg auf die erste "Linse" 4 treffen. Als Planplatte ausgebildet, findet an jeder Grenzfläche insbesondere auch Reflexion und Brechung statt, wobei die Verluste durch schrägen Einfall besonders hoch sind. Das Licht muß durch das zweite Fenster/"Linse" 4' insgesamt noch 4 Grenzflächen plus 2 Grenzflächen (Eintritt und Austritt) am Reflektor 6 passieren (insgesamt 10 Grenzflächen). Diese 10 Grenzflächen entsprechen, senkrechten Lichteinfall vorausgesetzt, einem Reflexions-Verlust von fast 60% (vgl. Schröder, Technische Optik-Grundlagen und Anwendungen, S. 58, 7. Auflage, Würzburg, VOGEL-Verlag, 1990). Da bei der beschriebenen Anordnung senkrecht einfallendes bzw. reflektiertes Licht die Ausnahme bildet, sind die Verluste noch höher, weil an dem reflektierenden Element 6 wie bei einem Cube Corner-Reflektor üblich eine Rückreflexion in die gleiche Raumrichtung erfolgt, so daß es auf jeden Fall schräg gegen die nächste Grenzfläche von 4' geworfen wird.

Würde es sich bei "Linse" 4 tatsächlich um eine Linse handeln, so könnte sich das faseroptische System, welches das reflektierte Licht f9 empfängt, nicht an der gleichen Stelle befinden, wie das faseroptische System, welches das Licht f3 aussendet. Lichtsender und Lichtempfänger befinden sich somit außerhalb der optischen Achse einer Linse, was wiederum zu schrägen Lichteinfall führen muß. Da sich während einer Messung zwischen den beiden Fenstern 4 und 4' die Brechzahl einer Flüssigkeit auch ändern kann, würden die durch den schrägen Lichtverlauf hervorgerufenen Verluste in der Intensität von f9 als Absorptionsverluste und damit Meßwert verfälschend wirken. Der unkontrolliert schräge Lichtverlauf steht außerdem der 150 7027 bzw. DIN 38 404 Teil 2 entgegen, die entweder von einem Null Grad Meßwinkel (wie bei einer Küvette — Turbidimetrie) oder 90 Grad (Nephelometrie) für Trübungsmessungen ausgehen. Da bei spektralfotometrischen Absorptionsmessungen stets ein möglichst großer Wellenlängenbereich durchsucht wird und Brechung und Reflexion bekanntermaßen wellenlängenabhängig sind, kann die in EP 0448089 beschriebene Anordnung nicht für spektralfotometrische Absorptionsmessungen z. B. im ultravioletten oder längerwelligen infraroten Bereich der elektromagnetischen Strahlung eingesetzt werden. Außerdem ist das Fenster bzw. Linsen-Material aus Quarz nicht weiter spezifiziert. Quarz existiert als Glas und Kristall, wobei es oberhalb etwa 2500 nm keine elektromagnetische Strahlung durchläßt. In Richtung

des ultravioletten Wellenlängenbereiches hängt seine Durchlässigkeit von seinem Wassergehalt und seiner Reinheit ab.

Es ist außerdem nicht beschrieben, wie der Reflektor 6 in Fig. 1 des EP 0448 089 als Cube Corner aufgebaut ist. Gezeichnet ist nur ein Prisma mit zwei Reflexionen, das bekanntermaßen keine Cube Corner Reflektor ist. Ein 45 Grad Prisma lenkt einen Lichtstrahl auch um 180 Grad, aber in einer Ebene, um.

Cube Corner Reflektoren (Raumecken) sind prinzipiell jeweils drei senkrecht aufeinander stehenden reflektierenden Flächen aufgebaut. Entsprechend stehen auch die jeweiligen Flächennormalen senkrecht aufeinander. Das optische Prinzip ist unabhängig von der Form, wie es realisiert wird. Die drei Flächen können sowohl als oberflächenreflektierende Metall-Spiegel, als hintergrundverspiegelte Glasscheiben, als verspiegelte Prismenflächen (drei-seitig) oder aus totalreflektierende Flächen hergestellt werden. Letztere werden z. B. als Rückstrahler an Fahrzeugen und Warnschildern in mehrfacher Anordnung sowie bei Reflektor-Anordnungen zur Entfernungsbestimmung mittels Laser oder anderen geodätischen Geräten eingesetzt.

Cube Corner-Reflektoren auf Basis dreier reflektierender Oberflächenspiegel werden z. B. in infrarotoptischen Meßsystem für Abgas-Emmissionen (LIDAR) als Reflektoren eingesetzt.

Allen Cube Corner-Anordnungen ist gleich, daß sie einfallendes Licht in die gleiche Raumrichtung und räumlich um 180° versetzt zurücksenden. Es sind deshalb verkippungsinvariante Reflektoren (Schröder, Technische Optik-Grundlagen und Anwendungen, 7. Auflage, Würzburg 1990, VOGEL Verlag, S. 41, oder Pforte, Feinoptiker Teil 2, Verlag Technik Berlin 1979, S. 117).

Sehr kompakt sind Cube Corner Reflektoren auf der Basis dreiseitiger Prismen (Tripel-Prisma). Ein Tripelprisma entsteht technisch durch das diagonale Teilen eines Würfels aus einem optischen Werkstoff (Glas, Kristall) parallel einer Würfel-Diagonalen. Die Würfeldiagonale steht dabei im Winkel von 35,2644 Grad zu jeder der drei Würfelflächen. Je nach Brechzahl des verwendeten Werkstoffes im Vergleich zur Umgebung (meist Luft) tritt nun Totalreflexion entsprechend den bekannten Gesetzen auf. Je höher die Brechzahl, um so kleiner ist der Grenzwinkel der Totalreflexion. Ansonsten müssen die drei senkrecht aufeinanderstehenden Flächen verspiegelt werden. Oft werden die totalreflektierenden Flächen durch spezielle Schichten (Coatings) z. B. aus Magnesiumfluorid oder Schutzlacken zur Aufrechterhaltung der Totalreflexion geschützt.

EP 0206433 beschreibt ein Verfahren zur Messung der Absorption in Flüssigkeiten durch eine optische Anordnung, die im wesentlichen aus einem Prisma mit einer Basis und zwei benachbarten, winklig angeordneten Flächen bzw. mehreren Flächen besteht (trapezförmiges Prisma). Die Flächennormalen jeder der reflektierenden Oberflächen liegen aller in einer Ebene. Das mehrfach in einer Ebene reflektierte Licht wird ohne jedwedes optisches System zur Parallelisierung des Lichtes von einer Glasfaser ausgesendet und wieder aufgenommen. Das Prisma wird durch einen Dichtring stirnseitig an einer rohrförmigen Hülle befestigt. Zwischen der Basisfläche des Prismas und den Lichtsender und Lichtempfänger, die nur Glasfasern ohne ein- und auskoppelndes optisches System darstellen, ist eine den Brechzahlunterschied vermindernde gel- oder ölförmige Immersions-Substanz. Dieses Gel oder Flüssigkeit

und der Dichtring sind insbesondere bei Temperaturerhöhung in dem zu untersuchenden Medium, wie es in chemischen Prozessen häufig anzutreffen ist sowie bei aggressiven chemischen Angriff Schwachstellen dieser Konstruktion.

Trotz des guten angestrebten Kontaktes senden die Glasfasern ihr Licht konisch aus (Faser-Apertur). Nach mehrfacher Reflexion wird der Strahlquerschnitt aufgrund der Modendispersion immer größer. Um dann noch genügend Licht wieder "einzusammeln", wird in EP 0206433 auf der Empfangsseite mehrere Glasfasern angeordnet. Es ist dadurch zwar möglich, wieder mehr Licht einzusammeln, ehrt aber zu mehr Kontaktstellen Glasfasern-Basisfläche des Prismas, die mit dem Immersionsgel oder Flüssigkeit gefüllt werden müssen. Bei steigender Temperatur kann der steigende Dampfdruck in solchen Gelen oder Flüssigkeiten dazu führen, daß im optischen Strahlengang Gasbläschen den Meßvorgang stören.

Das prinzipielle Meßverfahren der Absorptionsmessung an Grenzflächen ist schon seit mehreren Jahrzehnten bekannt (Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, 1956). Im Falle von Totalreflexion erfährt die Lichtwelle eine Versetzung. Das evanescente Feld tritt mit dem sich hinter der Grenzfläche des optischen Materials befindliche Medium (Gas, Flüssigkeit, Feststoff) in Wechselwirkung. Die Eindringtiefe ist etwa eine Lichtwellenlänge. Auf diesem kurzen Stück kann spektrale Absorption erfolgen, so daß man diese Anordnungen nach dem Prinzip der Attenuated Total Reflectance (ATR) zur spektralfotometrischen Absorptionsmessung von optisch sehr dichten oder hochabsorbierenden Stoffen einsetzen kann. Bei der klassischen Absorptions-/Transmissions-Messung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Küvetten-Messung) können optisch dichtere Stoffe nur gemessen werden, wenn die durchstrahlte Schichtdicke verkleinert wird. Dünne Küvetten haben praktische Grenzen bei etwa 0,01 cm. Sie verstopfen leicht und sind schwer zu reinigen. In solchen Fällen kann mittels ATR-Technik viel einfacher gemessen werden, obwohl die Schichtdicke aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes nicht als konstant wie bei der Küvetten-Messung betrachtet werden kann.

Die oben beschriebenen bekannten Meßanordnungen haben den Nachteil, daß durch Intensitäts- und Signal-Verluste infolge zahlreicher optischer Grenzflächen und der damit verbundenen Reflexion und Brechung auftreten.

Zur Minimierung dieser Verluste ist eine sorgfältige Justierung und Anwendung von Immersions-Substanzen notwendig. Da ein Teil der optischen Grenzflächen gleichzeitig Dichtflächen sind, die chemischen und thermischen Angriffen bei einer Messung ausgesetzt sind, ist die Lebensdauer der Anordnung bzw. ihre Funktionsgenauigkeit begrenzt.

## 2.2. Die Lösung des Problems

Erfindungsgemäß wird das Problem dadurch gelöst, daß die mit dem zu messenden Medien in Kontakt kommenden lichtführenden und umlenkenden optischen Bauelemente durch stoffschlüssiges Verbinden unlösbar fixiert werden. Eine Ausrichtung der optischen Achse des Lichtsenders und Lichtempfängers zu der optischen Achsen der lichtumlenkenden optischen Bauelemente wird dadurch vermieden, daß als Reflektor ein massiver totalreflektierende Cube Corner Reflektor in Form ei-

nes Tripel-Prismas verwendet wird. Zur platzsparenden und kompakten Konstruktion der optischen Anordnungen zur Absorptionsmessung wird ein totalreflektierender Cube Corner Reflektor aus einem im Vergleich zu seiner Umgebung hochbrechenden optischen Material starr gegenüber einer faseroptischen Anordnung angeordnet.

Cube Corner Reflektoren aus anderem hochbrechenderen optischen Werkstoffen als aus Quarzglas oder BK7 waren bisher nicht bekannt. Für den höherbrechenden Saphir beträgt der Grenzwinkel für Totalreflexion ca. 51 Grad. Deshalb kann ein Cube Corner aus Saphir in Wasser oder wäßrige Medien eingetaucht werden, ohne daß er seine totalreflektierenden Eigenschaften verliert. Bringt man die totalreflektierenden Cube Corner Flächen in Kontakt mit einem anderen Medium, wie z. B. eine wäßrige Farblösung oder eine Paste oder Creme so kann man überraschenderweise nach dem Prinzip der Attenuated Total Reflectance (vgl. Harrick, Internal Optical Spectroscopy, 1956) Konzentrationen bestimmen oder Stoffidentifikation betreiben. Da die Eindringtiefe der totalreflektierten Lichtwelle nicht größer als die Lichtwellenlänge selbst ist, muß die Anordnung nicht unbedingt vollständig in die Flüssigkeit oder den pastösen Feststoff eingetaucht werden. Ein dünner Film ist ausreichend.

Fig. 1 zeigt, wie ein Cube Corner Reflektor (9) mittels eines verschraubbaren Ringes (10) an der Stirnseite eines rohrförmigen Halters (6) befestigt werden kann. Zum Schutz des optischen Empfängersystems vor eindringender Flüssigkeit oder Gasen, die außerdem Brechzahländerungen zwischen dem optischen System und dem Cube Corner Reflektor hervorrufen würden, wird zwischen dem Cube Corner (9) und dem rohrförmigen Halter (6) eine Dichtung (11) zwischengelegt. Der Lichtsender (3) und der Lichtempfänger (4) werden in einer Führung (5) innerhalb des rohrförmigen Halters (6) fixiert. Lichtsender (3) und der Lichtempfänger (4) bestehen aus mindestens einer Linse oder einem Spiegelsystem, welches im Falle des Lichtausendens die konische Apertur des Lichtwellenleiters, z. B. einer Glasfaser (1) möglichst über den gesamten Wellenlängenbereich parallelisiert (Fig. 5a). Durch den senkrechten Lichteinfall entsteht an der Basisfläche (12, Fig. 1) des Cube Corner Reflektors wenig Streulicht (13), das dann nicht zum Lichtempfänger (4) zusätzlich zu dem das um die Absorption verringerte Licht (8) gelangen könnte. Das Meßergebnis würde ansonsten verfälscht. Im Falle des Lichtempfängers passiert das Licht eine im wesentlichen dem Lichtsender baugleiche Baugruppe (Fig. 5b). Durch sie wird das Licht wieder möglichst verlustarm in den Lichtwellenleiter (2) eingekoppelt. Es kann für ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis vorteilhaft sein, wenn die Apertur des Lichtempfängers größer ist als, die des Lichtsenders.

Um möglichst kleine und kompakte Anordnungen zu realisieren, ist es unvermeidlich, daß Lichtsender (3) und Lichtempfänger (4) möglichst dicht beieinander angeordnet werden. Dadurch steigt die Gefahr des Einkoppelns von Streulicht (13) in das Licht (8), das bereits die Information über das absorbierende Medium trägt. Man kann dem begegnen, indem zwischen der Führung (5) bis zur Cube Corner Basisfläche (12) eine Blende (14) ausgebildet wird.

Sofern nicht hohe Temperaturen herrschen, kann der Lichtsender (3) und der Lichtempfänger (4) direkt hinter der Basisfläche des Cube Corner Reflektors angeordnet werden. Eine Justage der optischen Anordnung be-

schränkt sich auf das gegenüberliegende Anordnen von Lichtsender und Lichtempfänger gegenüber dem massiven Cube Corner Reflektor, da aufgrund der Eigenschaften des Cube Corner das reflektierte Licht (8) in die gleiche Raumrichtung aus der das ausgesandte Licht (7) kommt, versetzt reflektiert wird. Die ehemalige Diagonale des Würfels, aus der der massive Cube Corner aus Glas oder Kristall hergestellt wird, verläuft genau durch die Spitze des Cube Corner Reflektors. Es ist technisch kein Problem, bei einer derart einfachen Anordnung Lichtsender (3) und Lichtsender (4) mit weniger als z. B. 5 Grad Genauigkeit zu dieser Diagonale anzuordnen. Licht, das parallel zu dieser ehemaligen Würfel diagonale verläuft, trifft also mit einem Winkel von ca. 35 Grad zu dieser Achse eine der drei senkrecht aufeinanderstehenden Flächen, so daß der Einfallswinkel zur Flächennormale auf eine Fläche auch größer als 55 Grad ist. Das ist erheblich über dem Grenzwinkel der Totalreflektion, der für ein normales Glas mit Brechzahl 1,5 nur etwa 42 Grad beträgt. Für Saphir mit der höheren Brechzahl beträgt der Winkel ca. 36 Grad. Kommt allerdings Wasser in Kontakt mit der Glasfläche mit der Brechzahl 1,5, so wächst der Grenzwinkel auf 62 Grad. Alles Licht, welches mit einem kleineren Winkel zur Flächennormale einfällt, wird nicht mehr totalreflektiert. Dadurch verliert ein Cube Corner Reflektor aus Glas seine totalreflektierenden Eigenschaften bei Kontakt mit Wasser. Auf diese Weise lassen sich Cube Corner Reflektoren trotz absoluter äußerlicher Ähnlichkeit außerdem sehr einfach unterscheiden.

Fig. 2a zeigt eine noch einfachere Bauform einer Cube Corner ATR, weil hierbei das in DE 42 14 572 benutzte Verfahren zur dichtsicheren Fixierung von optischen Bauelementen aus Saphir an keramischen Hohlkörpern verwendet wird. Dadurch kann ein Cube Corner Reflektor (9) z. B. aus Saphir direkt mit einem Rohr (6) aus polykristalliner  $Al_2O_3$ -Keramik gas- und flüssigkeitsdicht ohne Dichtstoffe auf festkörperphysikalischem Weg verbunden werden. Zunächst wird der Cube Corner (9) mit dem genannten Verfahren dicht mit dem Rohr (6) aus z. B. Keramik oder Metall-Keramik-Mischwerkstoffen verbunden. Aufgrund der optischen Eigenschaften des Cube Corner Reflektors muß nur noch der Lichtsender (3) und Lichtempfänger (4) durch die Führung (5) in das rohrförmige Teil (6) eingeschoben werden. Es kann nach dem Anschluß an eine geeignete optoelektronische Auswertungseinrichtung, wie z. B. ein Spektralfotometer, die wellenlängenabhängige Absorption nach dem ATR-Prinzip gemessen werden.

Während Fig. 2a einen Cube Corner Reflektor mit Bund im stoffschlüssig verbundenen Zustand zeigt, ist in Fig. 2b ein Cube Corner ohne Bund verbunden worden.

Ordnet man zwischen Lichtsender (3) und Lichtempfänger (4) und einem Cube Corner Reflektor (9) noch ein planparalleles Fenster (7) aus dem gleichen optischen Material, wie z. B. Saphir, an, so erhält man eine einfache kompakte optische Anordnung zur Transmissions- oder Trübungs-Messung in Flüssigkeiten oder Gasen, wenn die Stege (8) eine Durchströmen zwischen der planparallelen Platte (7) und dem Cube Corner Reflektor (9) ermöglichen (Fig. 3). Das Licht muß nach Verlassen des Lichtsenders (3) maximal nur noch 6 optische Grenzflächen passieren, um zum Lichtempfänger (4) zurück zu gelangen. Dadurch lassen sich die Verluste im Gegensatz zu EP 0448089 mit mindestens 10 Grenzflächen drastisch reduzieren. Anstatt 2 Stegen (8) können auch 1, 3 oder mehr Stege verwandt werden.

Mit der Glasfaser (1) oder einem Kabel wird das Licht

oder die Energie zu dessen Erzeugung zu dem Lichtsender (3) transportiert. Danach passiert es das erste Mal ein Fenster (7) bevor es durch ein absorbierendes Medium tritt, das sich in dem Zwischenraum zwischen Cube Corner Reflektor (9) und Fenster (7) befindet. Der Abstand zwischen Fenster (7) und Cube Corner (9) wird durch Stege (8) festgelegt. Die totalreflektierenden Eigenschaften des Cube Corner Reflektors werden in diesem Fall unabhängig vom Medium, das sich außerhalb der Anordnung befindet, dadurch aufrechterhalten, daß der Cube Corner Reflektor (9) durch eine Kappe (10) so geschützt wird, daß sich in dem Hohlraum (11) direkt an den totalreflektierenden Flächen z. B. ein Gas mit der Zusammensetzung ähnlich Luft oder Vakuum befindet. Es kann aber auch eine Flüssigkeit oder ein Feststoff in dem Hohlraum (11), dessen Brechzahl aber nicht während der Messung von dem zu untersuchenden Medium verändert wird. Dadurch wird der für Totalreflexion notwendige Brechzahlunterschied stets aufrechterhalten. Nach der Richtungsumkehr und Versatz gelangt das Licht wieder zum Lichtempfänger (4). Lichtsender (3) und (4) sind durch eine Führung (5) in dem rohrförmigen Halter (6) fixiert.

Einen prinzipiell Fig. 3 funktionsgleiche Anordnung zeigt Fig. 4. Statt des in DE 42 14 572 beschriebenen Verfahrens werden bekannte technische Hilfsmittel zur Fixierung der optischen Anordnung verwendet.

Die Glasfasern oder Zu- bzw. Ableitungen des Lichtes (1) und (2), sowie Lichtsender (3) und Lichtempfänger (4) werden ebenfalls durch die Führung (5) in Halter (6) fixiert. Das Fenster (7) wird durch eine innere Verschraubung (10) gegen die Dichtungen (14) gepreßt. In gleicher Weise wird der Cube Corner Reflektor (9) durch die Verschraubung (12) gegen die Dichtung (13) gepreßt, so daß durch die zusätzliche Dichtung (15) ein Hohlraum (11) entsteht, mit dem die Totalreflexion am Cube Corner Reflektor (9) aufrechterhalten wird. Der Halter (6) und (15) werden dann durch die Stege (8) in einem geeigneten Abstand fixiert, so daß das ausgesandte Licht (16) das absorbierende Medium, welches sich in Raum zwischen den Stegen (8) befindet, durchdringen kann. Nach Richtungsumkehr und nochmaligen Durchdringen des absorbierenden Mediums gelangt das Licht (17) wieder zum Lichtempfänger (3).

Fig. 5a und 5b zeigen prinzipiell, wie die konische Faserapertur (2) z. B. einer Glasfaser (1) oder eines anderen Lichtsenders in im wesentlichen paralleles Licht (4) umgewandelt wird. In Fig. 5a wird dazu mindestens eine Linse (3) oder holografischen optischen Bauelement verwendet. In Fig. 5b wird ein Spiegel (3) verwendet. Um das Licht wieder verlustarm in eine Glasfaser einzukoppeln, können die gleichen Prinzipien angewendet werden (Fig. 5c und 5d).

### 2.3. Anwendungsbeispiel

Mit der Anordnung nach Fig. 1 oder 2 kann die Konzentration z. B. in Flüssigkeiten wie beispielsweise Farben meßtechnisch erfaßt werden. Es können die gleichen Schritte wie bei einer Konzentrationsbestimmung nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Küvetten-Messung) angewendet werden.

Die Anordnung wird dazu in Kontakt mit z. B. der Farbflüssigkeit gebracht (z. B. Eintauchen). Es reicht aber auch ein dünner Film auf den totalreflektierenden Flächen des Cube Corner Reflektors.

Zuerst wird eine Blind- oder Referenzmessung beispielsweise mit destilliertem Wasser durchgerührt. Da-

nach werden mindestens 2—3 Flüssigkeitsproben mit unterschiedlichen aber bekannten Konzentrationen des Farbstoffes gemessen. Damit erhält man eine Kalibrier-Kennlinie, die den Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Absorptionskoeffizienten darstellt, der wiederum aus dem Verhältnis der Lichtintensitäten der jeweiligen Farbstoff-Konzentration und der Referenz ermittelt wird. Einer Farbflüssigkeit mit unbekannter Konzentration, die allerdings im Bereich der Kalibration sich befinden muß, kann dann durch Messung der Absorption und Berechnung des Absorptionskoeffizienten nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz eine Konzentration zugeordnet werden. Dies gilt jeweils für genaue eine Wellenlänge, bei der die größte Absorption auftreten sollte. Mit Hilfe schneller spektral auswertender Intensitäts-Meßgeräte (Spektralfotometer) kann ein großer Wellenlängenbereich nach der maximalen Absorption untersucht und ausgewertet werden. Diese erhaltenen Spektren können gegebenenfalls auch Informationen über die Zusammensetzung oder z. B. Farbmischung enthalten.

Die beschriebene Anordnung kann prinzipiell mit jedem Spektralfotometer gekoppelt werden, dessen Lichtquelle ausreichend zur Kompensation der Verluste der optischen Wellenleiter ist und dessen Detektor (Lichtempfänger) außerhalb des Rauschens arbeitet.

#### Patentansprüche

1. Anordnung zur Messung der spektralen Absorption in Flüssigkeiten, Gasen und Feststoffen dadurch gekennzeichnet, daß ein totalreflektierendes optisches Bauelement mit drei senkrecht aufeinanderstehenden Flächen aus einem höher brechenden optischen Material als Wasser oder Luft so angeordnet wird, daß das an jeder der drei totalreflektierenden Flächen mit diesen Flächen in Kontakt kommende Medium in Form von Gas, Flüssigkeit oder pastösen Feststoffen wellenlängenabhängig auf seine Absorption hin untersucht werden kann.
2. Anordnung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß das optische Bauelement vorzugsweise aus Glas oder einem kristallinen optischen Material als totalreflektierendes Cube Corner Prisma ausgerührt ist.
3. Anordnung nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Cube Corner Prisma fest fixiert in kurzer Entfernung gegenüber einem Lichtsender und einem Lichtempfänger so angeordnet ist, daß die Würfeldiagonale, die im Winkel zu 35,26 Grad zu den drei Flächen steht in Richtung der optischen Achsen des Lichtsender und des Lichtempfängers zeigt.
4. Anordnung nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß der Lichtsender und der Lichtempfänger in ihrer optischen Achse auf mindestens 5 Grad parallel zur Würfeldiagonalen verlaufen.
5. Anordnung nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß Lichtsender und Lichtempfänger aus einem Lichtwellenleiter, einer Linse oder Glasfaser bestehen, so daß auf die Basisfläche des Reflektors überwiegend paralleles Licht auftrifft und das aus dem Reflektor zurückkommende Licht wieder in den Lichtwellenleiter eingekoppelt werden kann.
6. Anordnung nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß für zu untersuchende Medien

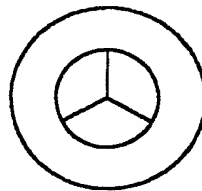
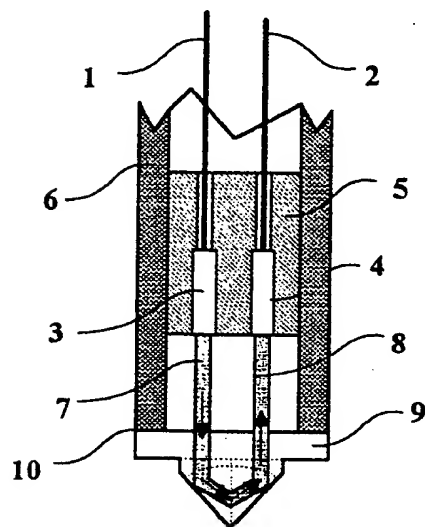
mit einer Brechzahl um 1,3 wie z. B. Wasser, als Cube Corner Prisma einkristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Saphir) verwendet wird.

7. Anordnung nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Cube Corner Prisma entweder durch eine Dichtung und eine Verschraubung fest gegenüber dem Lichtsender und dem Lichtempfänger fixiert wird, oder daß das Cube Corner Prisma durch ein festkörperphysikalisches Fügeverfahren gas- und flüssigkeitsdicht mit der den Lichtsender und Lichtempfänger umgebenden Hülle verbunden ist.

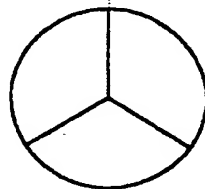
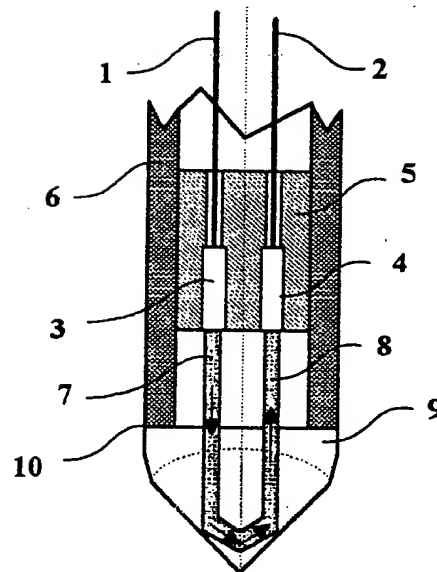
Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



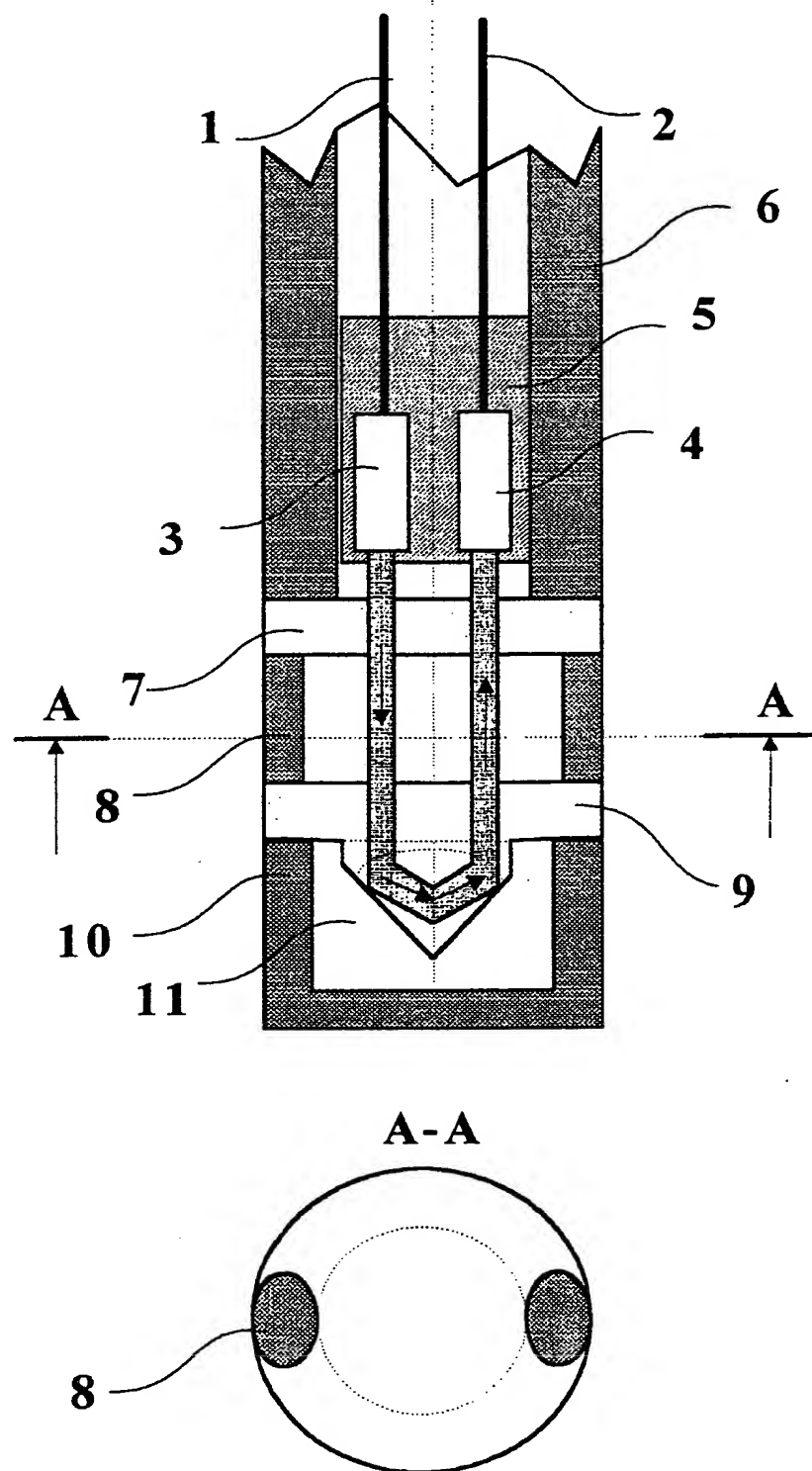


Figur 2a

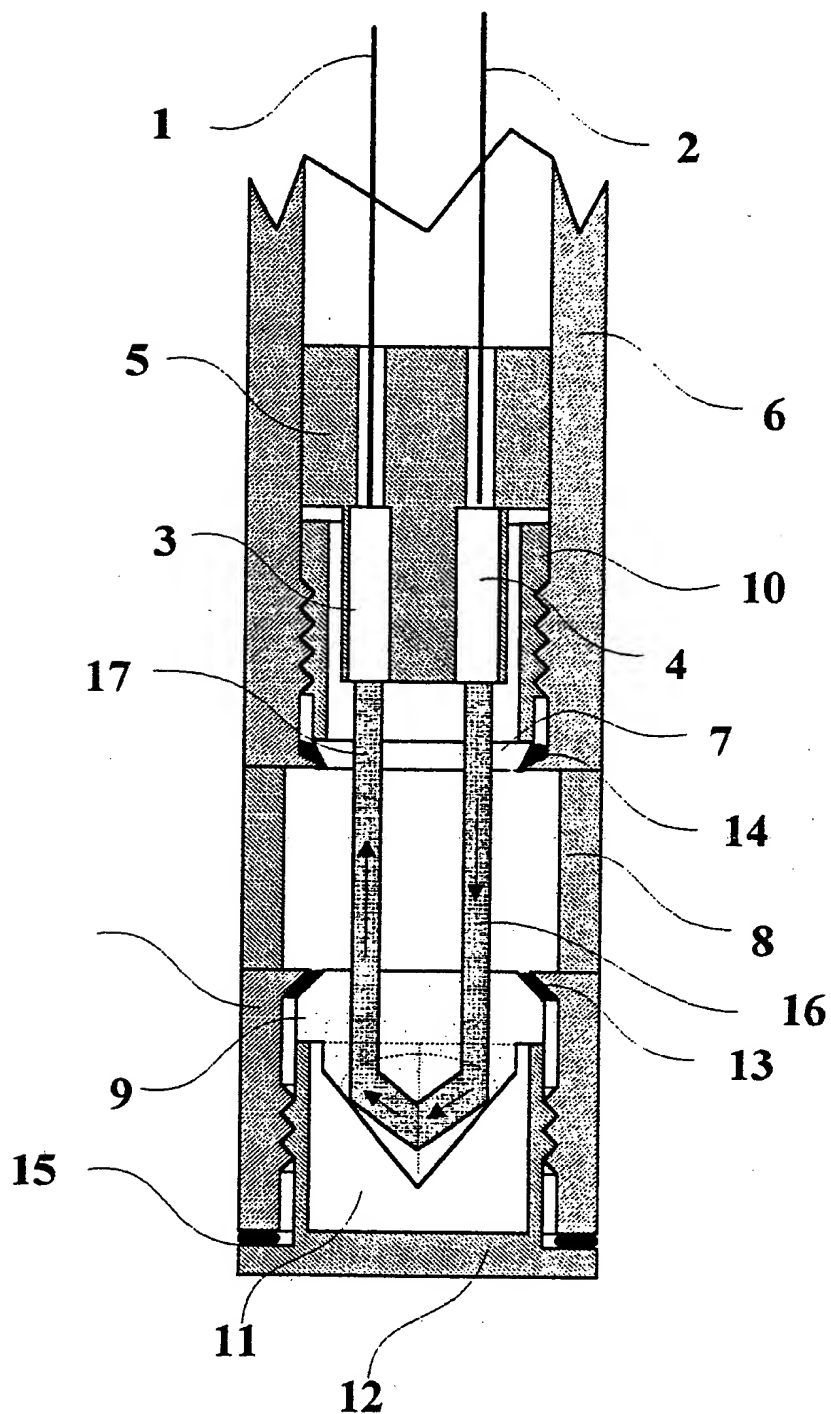


Figur 2b

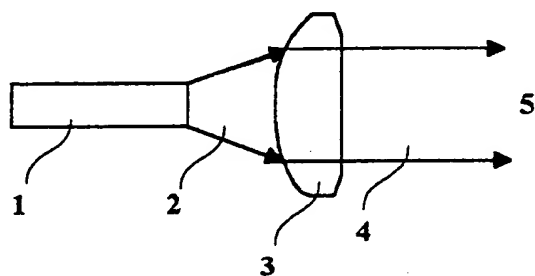




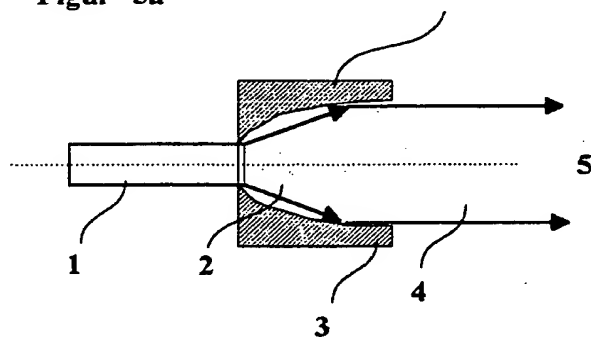
Figur 3



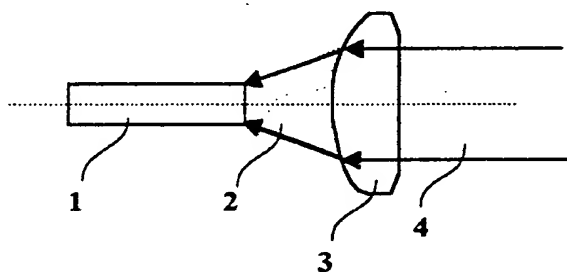
Figur 4



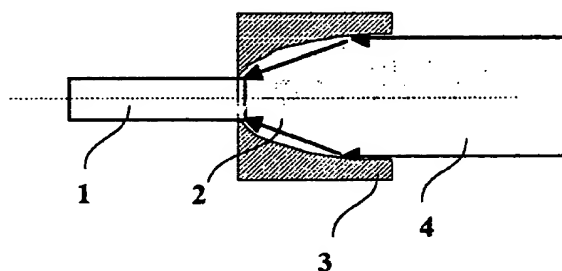
Figur 5a



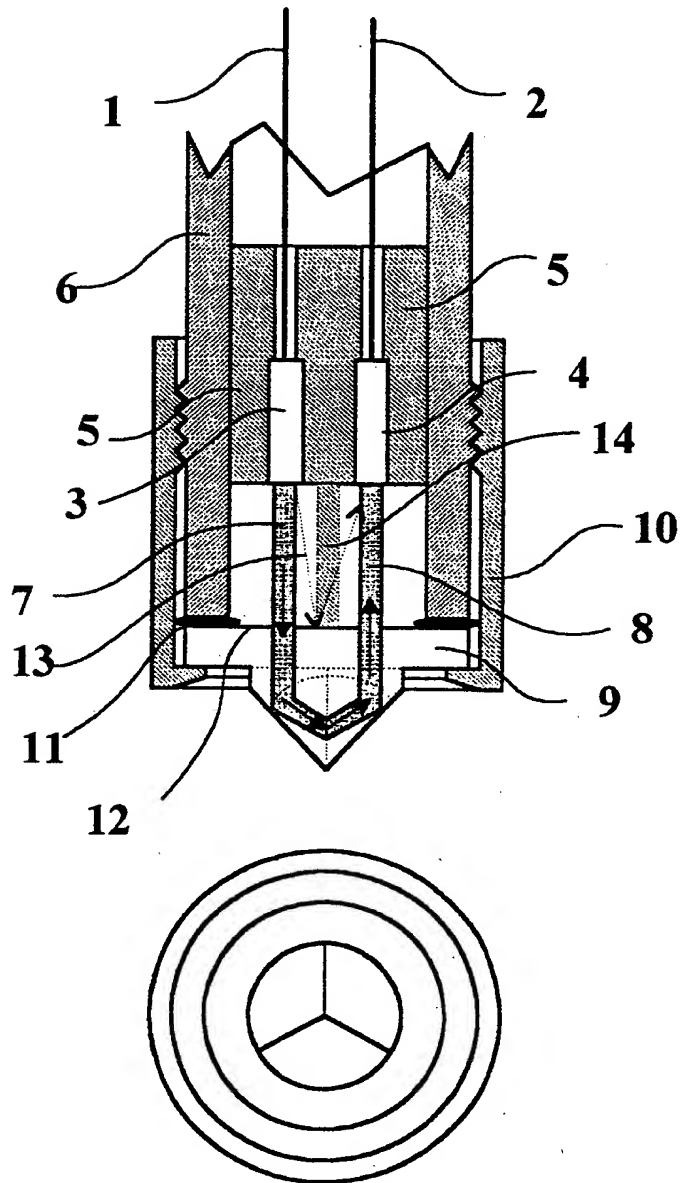
Figur 5b



Figur 5c



Figur 5d



Figur 1